

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava kompozitů typu nanočástice stříbra na
oxidu hlinitém

Autor práce: Bohumila Hošťálková

Studijní obor: Aplikovaná chemie

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Robert Pucek, PhD.

2013

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala sama, pod vedením pana RNDr. Roberta Prucka, PhD., s použitím uvedené literatury.

V Olomouci dne

.....

Bohumila Hošťálková

Bibliografické údaje:

Jméno a příjmení autora: Bohumila Hošťálková

Název práce: Příprava kompozitů typu nanočástice stříbra
na oxidu hlinitém

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

Vedoucí práce: RNDr. Robert Pucek, PhD.

Rok obhajoby práce: 2013

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá studiem přípravy nanokompozitů stříbra, kde jako nosič byly použity oxidy hliníku. Tyto kompozity byly připravovány chemickou redukcí stříbrných iontů za přítomnosti uvedených nosičů. Byl studován vliv použitého redukčních činidla (maltosa, NaBH_4 , N_2H_4), vliv hodnoty pH, vliv přítomnosti spojovací molekuly (polyakrylát sodný), vliv přítomnosti komplexního činidla stříbrných iontů (amoniaku) na charakteristiky připravených kompozitů. Množství a vzhled stříbra vyredukovaného na povrch oxidu hlinitého bylo charakterizováno pomocí metod AAS a TEM.

Klíčová slova: Kompozity, nanočástice stříbra, oxid hlinitý

Počet stran: 53

Jazyk: Čeština

Bibliographical identification:

Autor's name: Bohumila Hošťálková
Title: Preparation of nano Ag@Al₂O₃ composites
Type of thesis: Bachelor
Department: Department of Physical Chemistry
Supervisor: RNDr. Robert Pucek, PhD.
The year of presentation: 2013

Abstract:

The aim of this bachelor thesis is preparation of Ag@Al₂O₃ nanocomposites. These composites were prepared by chemical reduction of silver ions in the presence of aluminium oxide. The influence of the used reduction agents (maltosa, NaBH₄, N₂H₄) and influence of pH, presence of spacer molecule (sodium polyacrylate) and presence of complex agent of silver ions on character of the prepared composites were studied. The amount and particle size and size distribution of silver nanoparticles on surface of aluminium oxide was characterized by AAS and TEM methods.

Key words: Composites, silver nanoparticles, alumina oxide
Number of pages: 53
Language: Czech

Chtěla bych touto cestou poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu RNDr. Robertu Pruckovi PhD., za jeho cenné rady a za jeho pomoc a čas při vypracování této práce.

Obsah

1	Úvod	8
2	Teoretická část	9
2.1	Historie a význam koloidně disperzních systémů	9
2.2	Disperzní soustava	10
2.2.1	Analytické disperze.....	10
2.2.2	Hrubé disperze	10
2.2.3	Koloidní disperze.....	11
2.3	Rozdělení koloidně disperzních soustav	12
2.3.1	Lyofobní disperze	12
2.3.2	Lyofilní disperze	12
2.3.3	Asociativní (micelární) koloidy	12
2.4	Klasifikace koloidních soustav	13
2.5	Vlastnosti koloidních soustav	14
2.5.1	Kinetické vlastnosti.....	14
2.5.1.1	Tepelný pohyb (Brownův pohyb)	14
2.5.1.2	Difuze	15
2.5.1.3	Osmóza.....	16
2.5.1.4	Sedimentace.....	16
2.5.2	Optické vlastnosti	17
2.5.2.1	Absorpce záření	17
2.5.2.2	Rozptyl světla	17
2.5.3	Elektrické vlastnosti.....	18
2.5.3.1	Elektroforéza a sedimentační potenciál	20
2.6	Stabilita disperzních systémů.....	21
2.7	Příprava koloidních disperzí	22
2.7.1	Dispergační metody	22

2.7.2	Kondenzační metody	23
2.8	Kompozitní materiál.....	24
2.8.1	Vlastnosti kompozitů	25
2.9	Rozdělení kompozitů	27
2.10	Použití kompozitů.....	29
2.10.1	Heterogenní katalýza	29
2.11	Nanokompozity stříbra	31
3	Experimentální část	33
3.1	Chemikálie	33
3.2	Přístrojové vybavení.....	33
3.3	Příprava kompozitů nanočástic stříbra	34
4	Výsledky a diskuse	
5	Závěr	50
6	Summary.....	51
7	Zdroje.....	52

1 Úvod

Koloidní chemie bývala součástí fyzikální chemie a to do té doby, než se stala samostatným vědním oborem. Pro výzkum koloidní chemie se využívá technik jako je ultramikroskopie, elektronová mikroskopie. [1] Klasickým světelným mikroskop tyto částice nespátříme.

Kompozitní materiály na bázi oxidů kovů ve spojení s nanočásticemi či koloidními částicemi drahých kovů jsou velmi hojně a široce využívanými materiály v oblasti katalýzy. Mezi často používané kovy patří například ušlechtilé kovy, jako je měď, zlato, stříbro či platina.

Materiály obsahující oxid hlinitý se využívají nejen jako katalyzátory, ale i jako řezné keramické nástroje. Kompozity na bázi oxidu hlinitého jsou chemicky stabilní, vyznačují se odolností vůči vysokým teplotám či oděrům. V kombinaci se stříbrem jsou tyto materiály ještě výkonnější. Tyto částice kovů jsou v měřítku několika nanometrů. To je způsobeno kombinací vlastností oxidu a nanočástic stříbra. [2,3]

Kompozity mají nezastupitelné místo v oblasti techniky a to kvůli schopnosti kombinovat své vlastnosti. Tyto materiály jsou velmi využívány v automobilovém a chemickém průmyslu, elektronice, pro výrobu letecké techniky a ve zdravotnictví.

Tato bakalářská práce se zabývá studiem přípravy nanokompozitů stříbra, kde jako nosič byly použity oxidy hliníku. Tyto kompozity byly připravovány chemickou redukcí stříbrných iontů za přítomnosti uvedených nosičů. Byl studován vliv použitého redukčních činidla (maltosa, NaBH_4 , N_2H_4), vliv hodnoty pH, vliv přítomnosti spojovací molekuly (polyakrylát sodný), vliv přítomnosti komplexního činidla stříbrných iontů (amoniaku) na charakteristiky připravených kompozitů.

Nejvýznamnější aplikací těchto materiálů, zejména z komerčního hlediska, je zcela jistě využití zmíněných materiálů v katalyzátorech automobilových motorů, kde slouží k odstraňování jednak nespálených uhlovodíků, k oxidaci přítomného oxidu uhelnatého, a k redukcí oxidů dusíku na molekulární dusík.

2 Teoretická část

2.1 Historie a význam koloidně disperzních systémů

Výzkum těchto systémů je znám z počátku minulého století. Praktické využití je známo o mnoho let dříve. Již staří Číňané či Egypťané používali koloidní disperzi pro psaní a kreslení. Také staří alchymisté ve středověku se zajímali o přípravu solí. Používali je na výrobu léků, které měly působit jako elixír mládí a měly je chránit před různými onemocněními. V 17. století se sole zlata používaly k výrobě červeného skla a porcelánu nebo k výrobě hedvábí.

První vědecké poznatky o koloidech jsou spojeny se jménem Francesca Selmi v 19. století, který si všimnul anomálních vlastností, které vykazují právě koloidní soustavy, jako to, že rozptylují světlo. Dále se srážely s malým množstvím solí, které nereagují s rozpuštěnou látkou, a jejich vznik nebyl způsoben žádnými změnami vnějších vlivů. Proto usoudil, že se jedná o suspenzi malých částic ve vodném prostředí. [4]

Michael Faraday se zabýval přípravou solí, u kterých zjistil, že pokud solem prochází paprsek, tak je z bočního pohledu viditelný. Zjistil, že je to zapříčiněno rozptylem světla, které je odraženo od částic. Tím později pokračoval i Tyndall, který tento proces popsal: svazek paprsků procházejících systémem s rozptýlenými částicemi se stává viditelný důsledkem rozptylu světla. Tento rozptyl má tvar kužele, kde vrchol představuje vchod do nehomogenního systému a rozšiřující se část popisuje směr šířícího se paprsku. Tento děj, popsal jako Tyndallův jev.

Za zakladatele koloidní chemie je považován Thomas Graham, který rozdělil látky podle jejich schopnosti difundovat. První, které ochotně difundují, nazval krystaloidy, látky které neochotně difundují a netvoří krystaly, nazval podle typického představitele klišu – koloidy. Se jménem Thomase Grahama jsou spojeny pojmy, jako jsou např. sol, gel, koagulace a mnoho dalších. [1]

Další rozvoj této vědy pokračoval na začátku 20. století. Byl pomalejší ve srovnání s jinými obory fyziky a chemie a to kvůli nedostatečným znalostem. S tímto stoletím je spojeno studium adsorpce, kterým se zabýval Freundlich. Siedentopf a Zsigmondy jsou spojeni s vynálezem ultramikroskopu, díky kterému bylo možno zjistit počet částic ve zředěných solech. Vznikaly základní teorie a byla navržena

klasifikace disperzních systémů podle velikosti částic. Ve 20. letech 20. století dochází k rychlejšímu rozvoji. Nové metody mají za následek provádění velkého množství reprodukovatelných experimentů za použití moderních přístrojů, např. ultracentrifugy, elektronového mikroskopu, NMR, rentgenové analýzy a mnoho jiných. To mělo za význam rozvoj koloidní chemie. [4]

2.2 Disperzní soustava

Disperzní soustava se skládá z rozptýlených částic (disperzní podíl), které jsou rozptýleny v určitém prostředí (disperzním prostředí). Disperzní soustavy můžeme rozlišit na heterogenní a homogenní. U heterogenních soustav je rozdílné složení disperzního podílu a prostředí. Další dělení disperzních soustav je podle velikosti částic, zde se ale nejedná o ostře rozdělené skupiny. Jelikož dochází k souvislému přechodu velikosti disperzních částic. Můžeme rozlišovat i podle počtu molekul v částici disperzního podílu, a to na molekulární a polymolekulární. V souvislosti s tvarem částic rozlišujeme globulárně, fibrilárně či laminárně disperzní soustavy. [4]

Podle velikosti částic rozptýlených v disperzním prostředí rozlišujeme analytické disperzní systémy, koloidní disperzní systémy a hrubé disperzní systémy. Stupeň disperzity klesá s rostoucí velikostí částice. Tento stupeň charakterizuje míru disperzního podílu rozptýleného v disperzním prostředí, což je dáno poměrem povrchu částic k jejich objemu.

2.2.1 Analytické disperze

Tyto analytické disperze jsou tvořeny nejmenšími částicemi. Jejich velikost je do 1 nm. Vznikají samovolným rozpuštěním. Kvůli této velikosti jsou schopny procházet filtračním papírem a membránami. Takto malé částice nezaregistrujeme optickými přístroji, ale jsme schopni je prokázat chemickou analýzou. Analytické disperze jsou stálé, tvoří pouze jedinou fázi a na rozdíl od koloidních disperzí nevytvářejí gely. Můžeme je charakterizovat jako částice, které snadno difundují a vyvolávají vysoký osmotický tlak. Vykonávají intenzivně tepelný pohyb a nesedimentují.

2.2.2 Hrubé disperze

Hrubé disperze můžeme ještě podle velikosti rozdělit na makrodisperzní a mikrodisperzní systémy. Makrodisperzní systémy jsou rozpoznatelné pouhým okem,

velikost částic je větší jak 50 μm . Kdežto velikost částic u mikrodisperzních systémů je menší jak 1 μm . Tyto systémy jsou viditelné použitím optického mikroskopu. Hrubé disperze vznikají dvěma způsoby a to dispergováním makrofází nebo srážením z pravých roztoků. Kvůli velikosti tyto disperze nedifundují, naopak sedimentují velice lehce. Sedimentace je jedním z důvodů jejich zániku.

2.2.3 Koloidní disperze

Koloidní disperze mají velikost částic v rozmezí od 1 nm do 1 μm . Lze je sledovat pomocí ultramikroskopu či elektronového mikroskopu. Pro tyto disperze je velice charakteristické, že vytvářejí gely. Oproti analytické disperzi vykonávají menší tepelný pohyb a nižší osmotický tlak. Tato schopnost však roste se stupněm disperzity.

Koloidní soustavy jsou unikátní díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem. Jejich jedinečné chování souvisí i s velikostí plochy mezi fázovým rozhraním fází a prostředím v porovnání s množstvím disperzní fáze. To znamená, že s klesající velikostí částic naopak roste plocha fázového rozhraní. Jedinečné vlastnosti koloidů vychází z jejich malých rozměrů, respektive velkých ploch fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím. [5]

2.3 Rozdělení koloidně disperzních soustav

2.3.1 Lyofobní disperze

Lyofobní disperze, též nazývané jako heterogenní koloidy. Heterogenní systémy, jelikož jsou disperzní prostředí a v něm rozptýlené částice tvořeny dvěma různými fázemi. Tyto dvě fáze jsou od sebe odděleny fázovým rozhraním, které roste se stupněm disperze. Fázové rozhraní ovlivňuje jejich vlastnosti. Tyto koloidní soustavy jsou velice nestabilní, velmi často koagulují a sedimentují, což má za následek jejich zánik. Vznikají vyvolaným dispergováním hrubých disperzí nebo srážením pravých roztoků.

2.3.2 Lyofilní disperze

Lyofilní disperze neboli roztoky makromolekul. Jsou homogenní koloidy, v nichž je disperzní podíl a disperzní prostředí tvořeno jednou fází. Tyto roztoky vznikají samovolným rozpouštěním a díky tomu jsou stálé. Tento vznik je způsoben spřízněností rozptýlených částic k disperznímu prostředí. Stabilitou se podobají analytickým disperzím. [5]

2.3.3 Asociativní (micelární) koloidy

Koloidně disperzní částice, takzvané micely, vznikají sdružováním z pravých roztoků některých nízkomolekulárních látek. Jsou stabilní, nepotřebují žádnou umělou stabilizaci. Jejich fyzikální a chemické vlastnosti jsou dané okamžitými stavovými veličinami. [4]

2.4 Klasifikace koloidních soustav

Koloidní soustavy můžeme rozlišovat na vratné a nevratné. Mezi vratné soustavy můžeme zařadit ty, u kterých lze disperzní podíl odizolovaný z koloidního systému opět vrátit do koloidního stavu. Pokud tento proces nelze provést, nebo s velkými obtížemi, jedná se o nevratné koloidní systémy. Pokud je koloidní soustava tvořena kapalným disperzním prostředím, tak je vratná koloidní soustava nazývána lyofilní, v opačném případě lyofóbní. V případě, je-li kapalinou voda, mluvíme o vratné koloidní soustavě jako o hydrofilní, pokud tato soustava není vratná, nazývá se hydrofóbní.

Podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí rozlišujeme osm skupin. Obecně lze koloidy označit za soly. Soly s plynným disperzním prostředím můžeme označit jako aerosoly, soly s kapalným disperzním prostředím jako lyosoly. [5]

Tabulka 1: Klasifikace koloidních soustav podle skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze. [5]

disperzní prostředí	disperzní fáze	označení koloid.disperze
plynné	plynná	-
	kapalná	aerosoly
	pevná	aerosoly
kapalné	plynná	pěny
	kapalná	emulze
	pevná	lyosoly
pevné	plynná	tuhé pěny
	pevná	tuhé emulze
	pevná	tuhé soly

2.5 Vlastnosti koloidních soustav

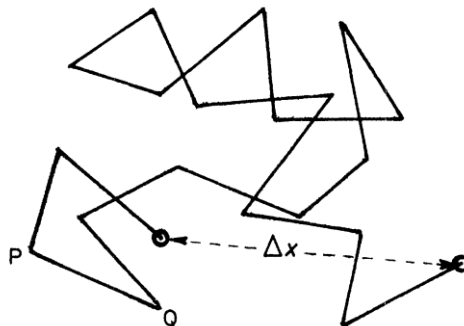
2.5.1 Kinetické vlastnosti

Studium kinetických vlastností disperzních soustav má veliký význam pro získávání poznatků disperzních soustav. Kinetické vlastnosti jsou ovlivněny tepelným pohybem částic, který má vliv i na další vlastnosti. Výzkum těchto vlastností se velice využívá při studiu koloidních soustav. Pokud jsou částice disperzní soustavy velmi malé, jsou schopny se účastnit tepelného pohybu, který má za následek další charakteristické jevy koloidních soustav jako je např. difuze a osmóza. [6]

2.5.1.1 Tepelný pohyb (Brownův pohyb)

Brownův pohyb je pohyb částic v heterogenních či koloidních soustavách, který je možný sledovat pomocí mikroskopu a ultramikroskopu. Tepelným pohybem se jako první zabýval biolog Robert Brown, který pozoroval pohyb zrnek pylu ve vodě. Později to zkusil s prachovými částicemi, aby mohl vyloučit, že je tento pohyb způsoben životní funkcí. Podstatu tepelného Brownova pohybu později objasnil Albert Einstein ve své kinetické teorii látek.

Srážkou částic disperzní soustavy s velkým počtem molekul disperzního prostředí dochází k pohybu, který je díky vysokému počtu nárazů šířen více směry. S rostoucími rozměry a tedy i hmotností roste naděje na náhradu nárazů. To má za následek, že větší částice pouze vibrují. Částice s průměrem větším jak $4\ \mu\text{m}$ nejsou již měřitelné. V makroskopickém měřítku se tepelný pohyb projevuje jako difuze. [4]



Obr. 1: Ukázka Brownova tepelného pohybu [7]

2.5.1.2 Difuze

Difuze je projevem Brownova pohybu. Postupný pohyb částic je způsoben rozdílnými hodnotami chemických potenciálů. Snahou tohoto procesu je vyrovnání koncentrace v systému, tzn., že směr difuze je z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací. Difuze probíhá ve všech skupenstvích, ale v plynném je nejrychlejší. Difuze patří mezi nevratné děje, což znamená, že je způsobena narušením termodynamické rovnováhy způsobené vlivem vnějšího okolí. Difuze je spojena s koncentračním gradientem, v obecnějších případech se dá použít formulace, která se týká chemických potenciálů. Kvantitativní popis samovolného pronikání částice je popsán Fickovými zákony.

1. Fickův zákon říká, že množství rozpuštěné látky, které za určitý čas projde určitou plochou je přímo úměrné koncentračnímu gradientu rozpuštěné látky. Tzn., že hustota difuzního toku v určitém místě a čase je úměrná koncentračnímu gradientu rozpuštěné látky. Difuzí součinitel D je konstantou úměrnosti a charakterizuje rychlost difuze. Tato konstanta je funkcí tlaku, teploty a složení látky.

— —

2. Fickův zákon popisuje neustálený stav a věnuje se změně koncentračního gradientu za jednotku času. Z toho vyplývá, že změna koncentrace za určitý čas je úměrná změně koncentračního gradientu v dané vrstvě.

— —

Difuzní koeficient D je popsán Einsteinovou rovnicí, pro kterou platí:

—

k_B je Boltzmanova konstanta, T značí termodynamickou teplotu a B je popsán jako koeficient tření. [8]

2.5.1.3 Osmóza

Osmóza nastává tehdy, když se stékají roztoky s rozdílnou koncentrací přes polopropustnou membránu. Nejjednodušeji dochází k vyrovnávání koncentrací, mezi roztokem a rozpouštědlem, opačným způsobem jako u difuze, tedy od rozpouštědla do roztoku. To je způsobeno tím, že membrána má malé rozměry pórů a částice roztoku jimi neprojdou. Hnací silou pohybu rozpouštědla je osmotický tlak. [5]

Velikost osmotického tlaku pro pravé roztoky je dána van't Hoffova rovnice:

kde c je koncentrace [mol/m^3], R je plynová konstanta.

Pro výpočet osmotického tlaku pro koloidní soustavy používáme vzorec:

—

—

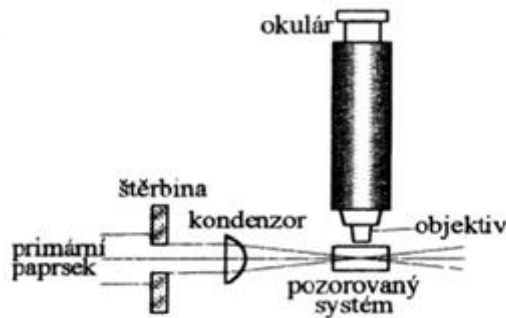
Molární koncentrace je nahrazena počtem částic v v jednom litru v první rovnici a v následující rovnici je nahrazena hmotností disperzní fáze w na jednotku objemu. N_A značí Avogadrovu konstantu a její velikost je $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. [5]

2.5.1.4 Sedimentace

Působením gravitačního nebo odstředivého pole na částice v disperzním prostředí dochází k jejich usazení či rozdělení částic podle jejich velikosti. Uskutečnění sedimentace je tedy způsobeno působením gravitační síly. Velikost této gravitační síly je ovlivněna poměrem hustoty částic s disperzním prostředím, velikostí a tvarem částic. [6] Pokud působením síly na koloidní soustavu nedochází k sedimentaci, nazýváme tuto soustavu jako sedimentačně stálou. Mezi sedimentačně stabilní systémy můžeme zařadit pravé roztoky a to z toho důvodu, že je u nich sedimentace vyrovnávána tepelným pohybem částic. Tepelný Brownův pohyb působící na velmi malé částice způsobuje, že nedochází k sedimentaci, naopak u velkých částic v soustavě se Brownův pohyb vůbec neprosazuje.

2.5.2 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti jsou dány vlastnostmi koloidů, takže i naopak lze z optických vlastností určit rozměr, tvar i složení částic koloidního systému. Koloidní částice nejsou pozorovatelné v klasickém optickém mikroskopu, ale jsou schopny se světlem interagovat.



Obr. 2: Ukázka optického mikroskopu [5]

2.5.2.1 Absorpce záření

Při absorpci záření k absorpci kvanta elektromagnetického záření, což způsobuje změnu stavů valenčních a vazebných elektronů. Pohlcením záření dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul, tato energie se transformuje na tepelnou. Absorpce světla látkou je definována Lambert-Beerovým zákonem:

—

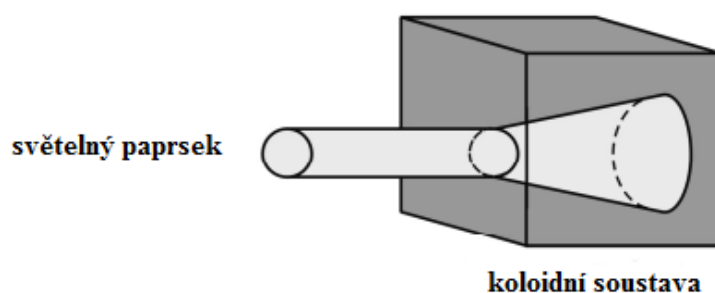
Kde I je intenzita, která prošla látkou, I_0 je intenzita dopadajícího záření na látku, ϵ je relativní absorpční koeficient, který je charakteristický pro danou vlnovou délku, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází záření. U koloidů je Lambert-Beerův zákon komplikován závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze. [5]

2.5.2.2 Rozptyl světla

Tato optická vlastnost je pozorovatelná pouze u systémů majících různé indexy lomu u disperzních částic a disperzního prostředí. V koloidních disperzích s velikostí částic srovnatelných s vlnovou délkou světla. [4] Pro částice při rozptylu světla platí určité podmínky, a to, že částice neabsorbují světlo, jsou elektricky vodivé, opticky

izotropní, z čehož vyplývá, že vektor polarizace leží ve stejné rovině jako vstupující vektor intenzity elektrického pole. Nízká koncentrace částic způsobuje velké vzdálenosti mezi jednotlivými částicemi.

Dopad světelných paprsků na koloidní soustavu způsobuje pohyb fotonů, které se šíří všemi směry nezávisle na směru dopadajících paprsků. Rozptyl je velice charakteristickou vlastností koloidů a je spatřitelný i pouhým okem. S prvním popisem této vlastnosti koloidů spojujeme jméno britského fyzika Johna Tyndalla, podle kterého je celý proces popsán jako Tyndallův kužel.



Obr. 3: Tyndallův jev [5]

Kvantitativní popis rozptylu světla můžeme popsat pomocí Lambert - Beerova zákona, který pro tuto optickou vlastnost zní:

$$-\frac{\log I}{I_0} = \tau d \quad (8)$$

kde τ charakterizuje turbiditu koloidní soustavy, tedy míru energie světelného paprsku, která se po průchodu vrstvy suspenze rozptýlí do všech stran.

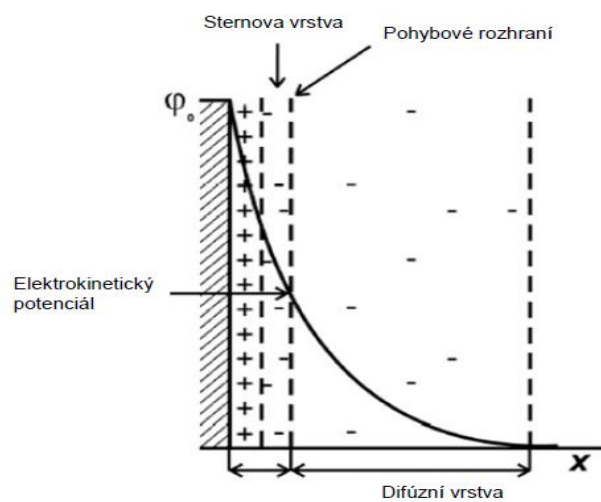
2.5.3 Elektrické vlastnosti

V heterogenních koloidních soustavách s vodným disperzním prostředím má fázové rozhraní důležitou funkci nosiče elektrického napětí. Tento elektrický náboj určuje stabilitu celé koloidní soustavy. [9]

Působením vnější elektrické síly na koloidní soustavu způsobuje pohyb částic nebo pohyb disperzního prostředí. V prvním případě se jedná o elektroforézu, v případě druhém o elektroosmózu. Tyto dva děje mají společný název elektrokinetické jevy a podílí se na vzniku náboje na povrchu. [10]

Mezi částicemi a disperzním prostředím existuje určitý potenciál zeta, který je ovlivňován vzdáleností povrchu částice. Tento potenciál nám sděluje, zda budou částice držet v určitém prostředí pohromadě, nebo-li jestli budou flokulovat.

Helmholtz popisuje teorii elektrické dvojvrstvy mezi povrchem částice a roztokem jako deskový kondenzátor. Jedna deska je tvořena pevně fixovanými ionty, druhá protiionty a tyto desky jsou od sebe navzájem odděleny disperzním prostředím. Helmholtz ale nezohledňuje tepelný pohyb částic, a proto se o lepší popis pokusil Stern, který dále ještě rozlišuje protiionty do dvou vrstev. Na plochu přiléhající k povrchu částice a na vrstvy difúzní, které jsou vázány ve větší vzdálenosti od částic pomocí elektrostatických sil. Tyto dvě vrstvy jsou od sebe rozděleny fázovým rozhraním. Rovnováha mezi těmito vrstvami je dána elektrokinetickým potenciálem, který dává vznik elektrokinetických jevů, jako je elektroforéza a elektroosmóza.

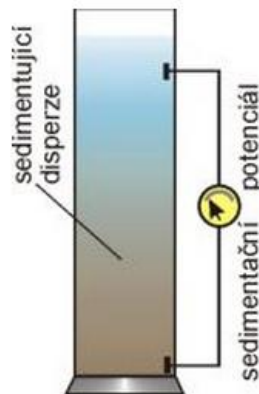


Obr. 4: Sternova teorie elektrické dvojvrstvy [11]

2.5.3.1 Elektroforéza a sedimentační potenciál

Působí-li na koloidní soustavu elektrické napětí, dochází k pohybu micel k opačně nabitým elektrodám a pak dochází k vybití náboje. Takto neutrální částice je schopna se spojovat do větších celků a způsobuje vyloučení koloidu. Tento děj se označuje jako elektroforéza. Působením elektrického pole dochází k pohybu částic proti disperznímu prostředí. [12]

Opačným procesem od elektroforézy je sedimentace. Pokud jsou koloidní částice velké, tak se usazují (sedimentují) ve spodní části sloupce. Jestli jsou tyto částice nabité, tak to má za následek vznik potenciálového rozdílu mezi koloidními částicemi a kapalinou. Tento potenciál se nazývá sedimentační potenciál a vzniká působením gravitačního pohybu koloidních částic. [9]



Obr. 5: Schéma měření sedimentačního potenciálu disperze [13]

2.6 Stabilita disperzních systémů

Termín, stabilita heterogenních disperzních systémů, nám charakterizuje schopnost soustavy bránit se proti nežádoucím vnějším vlivům, které způsobují změnu struktury, či stupně disperzity. Závisí na interakci mezi povrchem částic a disperzním prostředím, nebo na působení mezi samotnými částicemi. Podle doby existence stabilní soustavy rozlišujeme systémy, které vykazují úplnou stálost. U těchto systémů lze viditelnou změnu spatřit až po hodně dlouhé době. Opakem jsou soustavy, kde se dá existence jejich stability počítat v řádu sekund a jsou prakticky nestálé. Nedochozí-li k viditelným změnám soustavy, tak se tento proces nazývá stárnutí.

Kinetická stabilita, termín popsaný ruským autorem Peskovem, popisuje stálost disperzní soustavy, která zachovává koncentraci částic v gravitačním poli. Působením gravitace dochází ke vzniku koncentračního gradientu a následnému usazení částic. Rychlost sedimentace se zvyšuje s velikostí poloměru částic a rozdílem hustot jednotlivých složek.

Schopnost disperzního systému zachovávat svůj stupeň disperzity, čili se bránit procesům, které vyvolávají zmenšení energie na mazifázi. Snižování stupně disperzity je způsobeno Ostwaldovým zráním, nebo agregací. Ostwaldovo zrání probíhá v polydisperzních soustavách, kde působení vyššího tlaku páry či větší rozpustnosti menších částic dochází k přenosu látky z menší částice na větší. Toto zrání probíhá až do přeměny v hrubě disperzní soustavu, kde již jsou tyto rozdíly tlaku páry částic a jejich rozpustnost zanedbatelné.

Závislost rozpustnosti pevných či kapalných látek na jejich velikosti částic popisuje Ostwald – Freundlichova rovnice. Pro binární systémy má stejný tvar jako Kelvinova reakce:

————— —————

Rozpustnost malých krystalů (kapek) o poloměru r charakterizuje $(c_i)_r$, $(c_i)_\infty$ popisuje rozpustnost velkých částic (kde $r \rightarrow \infty$), γ charakterizuje mezifázové napětí tuhá (kapalná) látka - nasycený roztok.

Děj, při kterém se malé částice shlukují do větších útvarů, nazýváme agregace. Při tomto procesu nedochází ke snížení plochy částic ani k zániku fázového rozhraní mezi jednotlivými částicemi a prostředím. [4,13]

2.7 Příprava koloidních disperzí

Disperzní soustavy můžeme díky svým vlastnostem zařadit mezi makroskopické soustavy a molekulární roztoky, jinak řečeno homogenní soustavy. A to způsobuje, že rozlišujeme dvě různé metody přípravy koloidních disperzí a to dispergační metody a kondenzační metody. Použijeme-li první zmíněnou, tak je vznik koloidních částic způsoben rozrušením makroskopických látek. U kondenzačních vznikají koloidní částice srážením či redukcí analytických roztoků. [6,7]

Ke vzniku disperzních soustav je nutné vynaložit určitou práci. Tato práce je vynaložena z venku či probíhajícími chemickými procesy. Těmito vnitřními procesy vznikají termodynamicky nerovnovážné soustavy. Proto je pro tyto nerovnovážné soustavy důležité je určitým způsobem stabilizovat. V případě, že se disperzní soustava jeví jako nestálá, nebo mají částice jiný rozměr, tak to má za následek rozrušení této disperzní fáze. Tyto termodynamicky nerovnovážné soustavy nazýváme lyofóbní.

Naopak disperzní soustavy vznikající samovolným dispergováním, tedy bez pomoci vnějších podmínek jsou termodynamicky rovnovážné a není nutné je nijak stabilizovat. Tyto termodynamicky rovnovážné disperzní soustavy nazýváme lyofilní. [6]

2.7.1 Dispergační metody

Do této metody můžeme zařadit přípravu koloidních soustav mechanickým rozměňováním částic hrubě disperzního podílu. Pro vznik disperze z makrofází je nutné vynaložit práci. Část této práce se uloží jako Gibbsova energie rozhraní a zbytek se přemění v teplo.

U kapalného disperzního prostředí, přesněji u emulzí a lyosol, je vhodné snížit povrchové napětí, tedy snížit přitažlivé síly mezi jednotlivými částicemi v disperzním prostředí, jelikož tyto částice snadno a ochotně koagulují. Proto je potřebné dodat určité látky, které tuto koagulaci zpomalují či úplně zamezí. Tyto látky musí mít takovou vlastnost, že se absorbují na fázové rozhraní a takto vytváří určitou elektrostatickou bariéru. [4]

2.7.2 Kondenzační metody

Významnější roli mají právě kondenzační metody. A to i kvůli jejich materiálové a časové nenáročnosti. Tyto metody můžeme rozdělit do dvou skupin. První skupinou jsou fyzikální metody, které jsou založeny na kondenzaci par. V druhém případě, tedy u chemických metod je plno různých postupů, kterými získáme nerozpustné produkty. [10]

U fyzikálních kondenzačních metod je klíčové změna rozpustnosti látek. Použijeme-li rozpouštědlo, ve kterém látka vykazuje nízkou rozpustnost, tak může dojít ke kondenzaci látky a následnému vzniku koloidních částic.

Chemické metody jsou více používané, jelikož tímto způsobem získáme větší počet možných koloidních soustav. Dobře zvolenou chemickou reakcí je možno získat z původně rozpustné látky v daném prostředí nerozpustnou. [5] Mezi nejvýznamnější chemické reakce můžeme zařadit srážení, redoxní reakce či podvojně rozklady.

Během chemické redukce sloučeniny dochází ke vzniku atomů, které jsou za působení silného redukčního činidla spojovány za vzniku stabilních nanočástic kovu. S tím je určena i volba redukčního činidla, které ovlivňuje charakter vznikajících nanočástic. Při přípravě nanočástic stříbra je velmi často využíváno redukčních vlastností vodíku, peroxidu vodíku, hydrazinu, formaldehydu a určitých hydridů.

2.8 Kompozitní materiál

Kompozitní materiály, taktéž zkráceně nazývané kompozity, jsou materiály složené nejméně ze dvou látek, které mají odlišné vlastnosti. Jasně daná definice kompozitního materiálu neexistuje. [14]

Máme plno definic, kterými bychom mohli tyto materiály popsat. Některé definice jsou založeny pouze na počtu vstupujících látek, jiné zase zdůrazňují funkčnost těchto materiálů.

Nejběžněji jsou kompozity definovány jako směsi dvou či více složek (materiálů), které se navzájem od sebe liší svou velikostí, svým složením a svými vlastnostmi. Navenek však působí společně jako homogenní celek. Jednotlivé složky kompozitu lze identifikovat. [14]

Obvykle jedna složka dodává novému materiálu pevnost a druhá je pojivem této sloučeniny. Spojitá fáze se nazývá matrice. U matrice je důležité, aby splňovala určité parametry, jako je např. soudržnost mezi matricí a výztuží, dokonalá smáčivost a nízká hmotnost. Oproti výztuži má větší plasticitu, ale naopak nižší pevnostní vlastnosti. [15] Druhou fází bývá nespojitá výztuž. Tato nespojitá fáze má mnohem lepší mechanické vlastnosti a celkově ovlivňuje vlastnosti vznikajícího kompozitu. [16] Tenká vrstva mezi matricí a výztuží charakterizující velikost a charakter přenosu napětí se nazývá mezifáze. Mezifázi můžeme rozdělit na řízenou a neřízenou.

U řízené mezifáze je typické, že je na povrch vláken nanесena tenká vrstva. Tato vrstva dovolí vznik pevné vazby k výztuži i matrici. Tato řízená mezifáze je tvořena chemicky vázanou mezivrstvou a modifikovanou matricí, která vznikla difuzí stejně velkých atomů a molekul. Na rozdíl neřízená fáze je tvořena pouze modifikovanou matricí. [17]

2.8.1 Vlastnosti kompozitů

Jsou určité parametry, na kterých jsou postaveny vlastnosti kompozitních materiálů. Mezi hlavní parametry patří vlastnosti obou fází, jako jsou mechanické vlastnosti a závislost fyzikálních vlastností jednotlivých fází. Dalším je uspořádání fází, jejich množství, interakce s okolím a orientace. Velký vliv má i soudržnost na rozhraní fází. Tato soudržnost závisí na teplotní roztažnosti. [18]

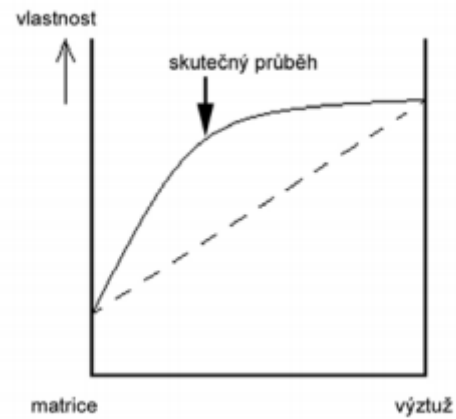
Kompozitní materiály jsou unikátní díky svým mechanickým vlastnostem. Velkou výhodou kompozitů je jejich nízká hmotnost. Dále jsou tyto materiály odolné proti deformaci, amortizaci, jsou stabilní a ohnivzdorné. Ve srovnání s kovy jsou schopny tlumit náraz. Mezi další významné charakteristiky patří jejich rezistence vůči korozi a působení UV záření. Jejich opotřebení je většinou způsobeno vlivem vysoké teploty či působením vlhkosti.

Mezi základní charakteristické vlastnosti všech kompozitů můžeme zařadit homogenitu a nehomogenitu (heterogenitu) materiálu. Pokud budeme mluvit o kompozitech v atomárním měřítku, pak můžeme všechny materiál označit jako nehomogenní. Proto je nutné vyžadovat nehomogenitu u kompozitních materiálů ve větším měřítku než v atomárním. [14] Heterogenita materiálu musí být v porovnání s velikostí částic mnohem větší. Z toho můžeme vyvodit, že homogenita nemůže být nikdy stoprocentně splněna. Je třeba si uvědomit, že kompozity je vnitřně nehomogenní, ale z makroskopického hlediska se chovají jako homogenní. Nehomogenní z toho důvodu, že je tvořen několika oddělenými fázemi.

Běžné materiály se chovají jako izotropní, to znamená, že mají ve všech směrech stejné vlastnosti. Tato vlastnost se projevuje nezávislostí fyzikálních vlastností na orientaci v prostoru, to bychom dokázali nanesením směrových vektorů jednotlivých velikostí vlastností, jejich koncové body by vytvořily kouli. Jsou-li vlastnosti podobné pouze v určité rovině, pak se jedná o příčně izotropní materiál. Naopak u mnoha kompozitů převyšuje spíše anizotropní charakter. Anizotropní látky jsou tvořeny různě orientovanými prvky, jejichž charakter je závislý na směru používání či směru měření.

Kompozitní materiály mají charakteristický znak, tzv. synergismus. Což znamená, že vlastnosti vzniklého materiálu jsou vyšší než po sečtení jednotlivých vlastností vstupujících komponent. Tato vlastnost je významná, jelikož vzniklý materiál má jedinečné vlastnosti. [19] Typickým příkladem je kompozit tvořený keramickou

matricí, vyztužený keramickými vlákny. I když jsou samostatná matrice či vlákna křehká, jako celek působí velmi odolně. Z pravidla je snahou připravit takový kompozitní materiál, aby byl tento synergetický efekt co nejsilnější u těch vlastností, u kterých to potřebujeme.



Obr. 6: Synergické chování jednotlivých složek kompozitu. [20]

2.9 Rozdělení kompozitů

Je plno kritérií, podle kterých můžeme kompozitní materiály dělit. Např. podle typu disperzní fáze, či geometrického tvaru výztuže. Dalším parametrem je velikost vyztužující fáze a povaha matrice. Podle disperzní fáze rozlišujeme kompozity prvního, druhého a třetího typu. Disperze kompozitů prvního typu jsou tvořeny pevnou fází. Tyto materiály se velice často využívají v technice, např. v automobilovém a leteckém průmyslu. Další skupinou jsou kompozity druhého typu, jež jsou tvořeny kapalnou disperzní fází. Tato možná varianta není příliš častá. Z přírodních materiálů můžeme do této skupiny zařadit např. dřevo. Plynnou disperzní fází jsou tvořeny kompozity třetího typu. Zde můžeme zařadit pěnové materiály a vláknové struktury. [14] Ve většině případů kompozitů třetího typu, plní funkci plynné fáze vzduch. Ale je možné jej nahradit i vodíkem, vodní párou či dusíkem.

Jelikož můžeme mít dva různé geometrické tvary výztuže, tak rozlišujeme kompozitní materiály částicové a kompozitní materiály vláknové.



Obr. 7: Rozdělení kompozit [19]

První zmíněné částicové kompozity jsou charakteristické tím, že jeden rozměr výztuže nepřesahuje výrazně rozměry ostatních částic. Při konstrukci je velice důležité dodržovat minimální rozdíl teplotních koeficientů teplotní roztažnosti obou látek. Podle tvaru vyztužujících částic se dělí na kulovité, tyčinkovité, destičkovité a nepravidelné. [18] U vláknových kompozitů jsou útvary výztuže v jednom směru rozměrnější. Vláknové kompozity jsou dále děleny podle délky vyztužujícího vlákna na kompozity s krátkými vlákny, která mají vlákna menší než daný výrobek a na kompozity s dlouhými vlákny, které mají vlákna srovnatelná s daným výrobkem. [20] Vláknové kompozity člověk využívá už mnoho let, nejznámějším případem jsou zdiva tvořená jílem a slámou, která sloužila právě jako vláknová výztuž. Největší rozmach vláknových kompozitů nastal v druhé polovině 20. století.

Podle rozměru vyztužující fáze rozlišujeme nano-, mikro- a makrokompozity. Nanokompozity jsou tvořeny částicemi o rozměru několika nanometrů. Vyznačují se vysokým zpevňujícím efektem, tepelnou odolností, pevností a tuhostí. Velké využití mají v motorech automobilů. [15]

Velmi výhodnou a přínosnou metodou pro studium nanokompozitů je technika TEM (Transmisní elektronová mikroskopie). Tato metoda nás informuje o přítomnosti či absenci částic a umožňuje nám sledovat rozložení a velikost částic uložených na nosiči. Pro měření na TEMu je nutné vytvořit vzorek o tloušťce v rozmezí několika nanometrů. Vzorek musí mít vysušenou podobu a je nanášen na uhlíkovou destičku, která je položena na měděné mřížce. Skrze tuto vrstvu prochází paprsek a vytváří přesný snímek vzorku. Tato metoda je především aplikovaná na práškové vzorky. [21]

Takové materiály, které mají rozměry vláken nebo částic v rozmezí 10^0 až $10^2 \mu\text{m}$ nazýváme mikrokompozitní materiály. Tyto materiály mají příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tzn., že dosahují velké měrné pevnosti. [22] Makrokompozity mají velikost částic v rozmezí od mm až cm. Používají se především ve stavebnictví. Takovým makrokompozitním materiálem je i železobeton, chodníky a silnice.

Dalším rozhodujícím kritériem je povaha matrice, podle které rozlišujeme kompozity s kovovou maticí, s polymerní maticí a s keramickou maticí. Pro kovové matrice (Metal Matrix Composites - MMC) je charakteristická jejich elektrická vodivost, tvárnost, houževnatost, nehořlavost a teplotní vodivost. Dále je pro ně typické, že jsou odolné vůči obrusu, vlhkému prostředí a povrchovému poškození. Nejvíce užívanými materiály matic jsou slitiny hliníku, hořčíku a titanu. Nejrozšířenější kovovou maticí je hliník a jeho sloučeniny a to i kvůli jeho nízké ceně. Tuto matici můžeme získat z prášku, fólie i taveniny. Průběh výroby je třeba velice dobře promyslet, aby došlo ke spojení matrice s výztuží bez žádné změny struktury. [15,16,18] Keramické matrice (Ceramic Matrix Composites - CMC) jsou velice tvrdé, ale křehké materiály. Jsou využívány hlavně kvůli jejich odolnosti vysokých teplot. Přípravou kompozitů s kontinuálními keramickými vlákny v keramické matici se získávají materiály s větší lomovou houževnatostí, než má monolitická keramika. [16]

Avšak v Národní Taiwanské Univerzitě přišli na to, že pokud vystaví $\text{Ag@Al}_2\text{O}_3$ kompozity kyselině dusičné, tak dochází k degradaci jejich typických vlastností a to

například, degradace pevnosti či houževnatosti materiálu. Působení kyseliny způsobuje rozpuštění nanočástic stříbra na povrchu kompozitu a tím i ztrátu hmotnosti kompozitu. [23]

Polymerní matrice mají velmi nízkou hustotu, a proto jsou často využívány jako konstrukční materiál pro letecký průmysl. Jejím nevýhodou je však nízká tepelná stabilita. Velmi významným materiálem polymerních matric jsou polyesterové a epoxidové pryskyřice. [24]

2.10 Použití kompozitů

Kompozitní materiály jsou v současné době velmi často používaným materiálem. Nejvíce jsou využívány v automobilovém průmyslu, kde snižují hmotnost jednotlivých součástí a celkově i celému vozidlu. Dále jsou tyto materiály vysoce odolné proti korozi, mají dlouhou životnost a jsou výbornými tepelnými i izolačními materiály. [19]

Pro stejný důvod jsou využívány i v leteckém a kosmickém průmyslu. Zde je velmi důležité snížit hmotnost letadla a tím i ušetření nákladů za palivo. Také je využíváno toho, že je tento materiál jednoduchý na údržbu.

Pro výborné vlastnosti kompozitů jsou také stále více vyžadovaným materiálem při stavbě mostů. V závislosti podle umístění kompozitu do mostních aplikací mají i svou funkci. Největší výhody kompozitů v silničářském inženýrství je vysoká pevnost, rychlá instalace, jejich odolnost vůči okolním jevům. Také jsou zde důležitým faktorem nízké náklady na údržbu.

2.10.1 Heterogenní katalýza

Opakem homogenní katalýzy, kde katalyzátor a reaktanty jsou ve stejné fázi, je heterogenní katalýza. Katalyzátor vstupující do reakce se nachází v jiné fázi, než jsou reaktanty. Ve většině případů je katalyzátor tvořen pevnou fází. Rychlost heterogenní katalýzy je zcela ovlivněna velikostí povrchu katalyzátoru a také závisí na rychlosti s jakou je mezifáze schopna poskytovat reaktanty a odebírat produkty. Heterogenní katalýza působí čistě a selektivně a umožňuje nám pracovat za výhodnějších podmínek.

Průběh můžeme zapsat do pěti bodů. Iniciujícím krokem je transport reaktantu k povrchu katalyzátoru. Katalyzátor rozptýlíme po celém reakčním prostoru, abychom docílili co nejlepšího styku s reakční směsí. Mezi katalyzátorem a roztokem, na tak

zvané mezifázi dochází ke vzniku difúzní vrstvy. Tou daná látka difunduje k povrchu katalyzátoru. Při heterogenně katalyzované reakci v kapalném prostředí je nejlepší použít jako katalyzátor jemnou suspenzi. Postupným mícháním způsobíme spojení reakční směsi a regeneraci výchozích látek na povrchu katalyzátoru. Následně dochází k chemické adsorpci reaktantů k povrchu katalyzátoru. Rozhraní mezi dvěma rozdílnými fázemi není vyvážené, což je způsobeno mezimolekulárními silami. Podle velikosti těchto sil rozlišujeme adsorpci fyzikální a chemickou.

Fyzikální, neboli van der Waalsova adsorpce je způsobena vlivem slabých van der Waalsových sil mezi jednotlivými látkami. Fyzikální adsorpce je vratný děj, který umožňuje, že adsorbované látky se mohou vrátit do svého původního stavu. Jelikož působení fyzikální adsorpce bývá příliš slabé, je v mechanismu heterogenních katalýz uvažována spíše chemisorpce. Při níž dochází ke vzniku vazeb, pomocí kterých dochází ke sdílení elektronů mezi adsorbovanou látkou a adsorbentem. Tento děj má charakter vzniku nové chemické sloučeniny. Kvantitativní popis chemisorpce vystihuje Langmuirův model, který říká, že k adsorpci nedochází rovnoměrně po celém povrchu látky, ale pouze na určitých místech. Tato místa se nazývají aktivní centra. Chemisorpci můžeme popsat jako monovrstvou adsorpci, protože vzniká pouze jedna vrstva molekul. Analytickým vyjádřením je závislost množství adsorbovaného na povrch adsorbentu za rovnovážného tlaku a konstantní teploty.

Třetí fází průběhu heterogenní katalýzy je chemické reakce, která je spojena s tvorbou samotného produktu. To však jen za předpokladu, že celková reakční rychlost je součtem vlastní adsorpce a zpětného procesu neboli desorpce. Nakonec dochází k desorpci produktu a jeho následné difuzi a transportu do roztoku. Podmínkou je, že alespoň jedna výchozí látka musí být chemicky adsorbována na povrch katalyzátoru.

[25]

2.11 Nanokompozity stříbra

Nanokompozity jsou materiály, které jsou tvořeny nejméně dvěma fázemi, z nichž je alespoň jedna tvořena částicemi o rozměru několika nanometrů. Tyto částice reprezentují aktivní složku, která dává výslednému materiálu výjimečné vlastnosti. Jedny z používaných jsou i nanočástice stříbra. Pro své výborné biologické, antimikrobiální, optické a katalytické vlastnosti velmi využívaným materiálem a to nejen pro přípravu kompozitních materiálů.

Syntézou magnetických oxidů železa (maghemit Fe_2O_3 a magnetit Fe_3O_4) s nanočásticemi stříbra, jejichž zdrojem je dusičnan stříbrný, dochází k propojení unikátních vlastností těchto fází. Samostatné nanočástice oxidů železa jsou zdrojem velmi mnoha biologických a magnetických aplikací. Jednou z mnoha aplikací je léčba rakoviny za pomoci hypertermie. Kde vlivem působení magnetického pole a za pomoci nanočástic magnetického oxidu kovu dochází ke zničení rakovinových buněk. Stříbrné nanočástice patří kvůli svým vynikajícím vlastnostem mezi velmi často používaný materiál. Mimo jiné jsou nanočástice tohoto kovu využívány při boji s bakteriemi.[26]

Kompozity vznikající adsorpcí stříbrných nanočástic na oxidu hlinitém jsou velmi vyhledávaným materiálem pro výrobu katalyzátorů a to kvůli jejich selektivním vlastnostem při katalytických redukcích oxidů dusíku. Další aktivita kompozitu $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ je vykázána vůči oxidaci různých organických látek, jako je metan, saze, amoniak a jiné. Novým způsobem přípravy $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ katalyzátorů se zabývali i C. Pettito a G. Delahay. Ti se snažili o novou metodu přípravy. Rozdrtili oxid hlinitý a oxid stříbrný, který byl zdrojem stříbrných částic. Chtěli tím docílit rozprostření těchto aktivních částic po povrchu oxidu. Jelikož právě rovnoměrné a pravidelné rozložení částic na nosiči má velký vliv na účinnost katalyzátoru. Následně tuto směs vložili do Quartzeho reaktoru, kde byla směs zahřívána na teplotu 903 - 948 K pod tlakem průtoku oxidační směsi obsahující 18% O_2/He a 10 % vodní páry. Tyto podmínky vedou ke vzniku homogenní směsi a tím i ke vzniku katalyzátoru. [27] Oxid hlinitý je pro svou snadnou dostupnost a nízkou cenu velmi používaným materiálem, často je využíván jako adsorbent při čištění odpadních vod, molekulové síto či již zmíněné katalyzátory.

Získávání nových antimikrobiálních materiálů použitelných pro léčbu infekcí, je v současné době velmi žádané. Za tímto cílem byly připraveny i kompozity typu

TiO₂-Ag a Al₂O₃-Ag. Využití těchto materiálů je velmi běžné kvůli snadné manipulaci, nízké toxicitě a nízké ceně. Zmíněné kompozity byly testovány za účelem zjištění jejich inhibičních vlastností vůči dvěma typům bakterií, a to E. coli a S. epidermis. Kompozity byly připravovány jednoduchou chemickou reakcí, kdy byla na povrch oxidu nanášena kyselina olejová s metanolem. Kyselina olejová tvořila prostor mezi aktivními částicemi stříbra a oxidem. Směs byla míchána přes noc a byl jí zamezen kontakt se světlem. Posléze byla směs vysušena při 100 °C, vzniklý prášek byl několikrát propláchnut vodou a etanolem aby bylo dosaženo monodisperzního kompozitu. Ten byl syntetizován s epoxidovou pryskyřicí za vzniku polymerního kompozitu, ke kterému bylo ještě přidáno tužidlo. Tato syntéza se vydařila lépe pro kompozit obsahující TiO₂-Ag. Celkově mají tyto materiály nadějnou antimikrobiální aktivitu pro léčení mikrobiálních infekcí. [28]

Katalyzátory tvořené stříbrnými ionty na povrchu oxidu hlinitého jsou díky svým katalytickým redukčním vlastnostem vůči oxidům dusíku a oxidačním vlastnostem organických sloučenin velmi probíraným tématem. Ve Francii přišli na to, že když použijí místo vody jako rozpouštědlo etanol a redukce bude způsobena alkoholem ve spojení s polymerem, tak získají velké množství stříbrných částic v suspenzi. Pražením AlO(OH) získali γ -Al₂O₃. Tento oxid byl napuštěn vodným roztokem dusičnanu stříbrného, tato suspenze byla míchána a ohřívána ve vakuu po dobu 2 hodin. Získaný prášek byl ještě dál žihán při 110 °C. Následné pražení bylo provedeno v Quartzově reaktoru při 500 °C za účasti proudu plynného alkoholu. Ten velmi ovlivňuje vlastnosti i aktivitu stříbrných částic. Za pokojové teploty nemá etanol takový vliv na budoucí vlastnosti katalyzátoru. [21]

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Oxid hlinitý (p.a., Lachema), nano Al_2O_3 (velikost nanočástic 50 nm, Sigma-Aldrich), Al_2O_3 impregnovaný 10% NaBH_4 (Sigma-Aldrich), dusičnan stříbrný (p.a., Fagron), sodná sůl polyakrylové kyseliny s molekulovou hmotností 8000, 45 % vodný roztok (dále jen NaPAA 8000) (Sigma-Aldrich), amoniak (vodný roztok, min 28% (v/v), Sigma-Aldrich). D-(+)-maltosa monohydrát (Sigma-Aldrich), tetrahydridoboritan sodný (p.a., Sigma-Aldrich), hydrazin hydrát (p.a., Sigma-Aldrich), NaOH (p.a., Lachema).

3.2 Přístrojové vybavení

Digitální analytické váhy, elektromagnetická míchačka, pH metr, transmisní elektronový mikroskop TEM (JEOL JEM 2010, JEOL, Japan), atomový absorpční spektrometr ContrAA 300 (Analytik Jena AG, Germany) s plamenovou ionizací s kontinuálním zdrojem záření.

3.3 Příprava kompozitů nanočástic stříbra

Vyjmenované reakční složky byly postupně přidávány do kádinky, do které bylo vloženo elektromagnetické míchadélko. Kádinka byla postavena na elektromagnetické míchačce. Redukce stříbrných iontů probíhala za laboratorních podmínek, za teploty 20 °C. Po ukončení reakce byl vzorek převeden do zkumavky a výsledná disperze se nechala usadit. Následně byla kapalná část odlita a usazená část připravena pro měření v TEM mikroskopu.

- oxid hlinitý (Al_2O_3)
- NaPAA 8000
- dusičnan stříbrný (AgNO_3)
- 0,1 M amoniak (NH_3)
- redukční činidlo (tetrahydridoboritan sodný NaBH_4 , maltosa, hydrazin N_2H_4)
- 0,1 M hydroxid sodný (NaOH)

5 Závěr

Bakalářská práce se zabývala studiem přípravy nanokompozitů stříbra, kde jako nosič byly použity různé druhy oxidu hlinitého. Tyto kompozity byly připravovány chemickou redukcí stříbrných iontů.

Byl studován vliv použitého redukčního činidla (maltosa, NaBH_4 , N_2H_4), vliv hodnoty pH, vliv přítomnosti spojovací molekuly (polyakrylát sodný), vliv přítomnosti komplexního činidla stříbrných iontů (amoniaku) na charakteristiky připravených kompozitů. Množství a vzhled stříbra vyredukovaného na povrch oxidu hlinitého bylo charakterizováno pomocí metod transmisní elektronové mikroskopie a atomové absorpční spektroskopie.

Snahou bylo najít nejvhodnější experimentální podmínky za účelem dosažení postupu umožňujícího přípravu kompozitu nanočástic stříbra na oxidu hlinitém s optimálními charakteristikami (velikost Ag nanočástic, monodisperzita, výtěžnost nanosení nanočástic Ag).

Přítomnost spojovací molekuly NaPAA a komplexního činidla stříbrných iontů neměla vliv na výsledný charakter kompozitu. Tyto dvě komponenty se přidávaly za účelem snadnější redukce a zachycení stříbra. Avšak v mnoha postupech přípravy, kde nebyly tyto dvě komponenty, se paradoxně vyredukovalo větší množství stříbra.

Byl sledován vliv jednotlivých redukčních činidel. Obecně, větší množství vyredukovaného stříbra bylo při použití maltosy, jako redukčního činidla. Které dobře redukuje v silně alkalickém prostředí. Ve slabě alkalickém prostředí je vhodnější použít NaBH_4 .

Pomocí AAS metody a snímků pořízených z TEM mikroskopu byl jako nejvhodnější metodou pro přípravu kompozitů typu nanočástice stříbra na oxidu hlinitém zvolen postup, kde byl jako redukční činidlo použit hydrazin a koncentrace stříbra činila 8,824 mg/l. Hydrazin způsobuje pomalejší redukci, což s největší pravděpodobností zapříčinilo velké množství vyredukovaného monodisperzního stříbra na povrchu Al_2O_3 které činilo 76% výtěžnost. Naopak v případě, kde byla jako nosič použita suspenze nano Al_2O_3 a koncentrace stříbra byla 0,1041 mg/l, bylo množství vyredukovaného stříbra nejmenší. Výtěžnost tohoto postupu byla 3,9%.

6 Summary

This bachelor thesis deals with the study of the preparation of Ag@Al₂O₃ nanocomposites. These composites were prepared by chemical reduction of silver ions in the presence of aluminium oxide. The influence of the used reducing agent (maltose, NaBH₄, N₂H₄), the influence of pH, the effect of the presence of a spacer molecule (ammonia) on the characteristics of the nanocomposites were studied. The amount, the particle size and size distribution of silver nanoparticles on the surface of aluminium microscopy and atomic absorption spectroscopy.

The main goal was to find the experimental conditions in order to achieve the most appropriate method of preparation of the mentioned nanocomposites with optimal characteristics (particle size, monodispersity, yield of deposited silver).

No significant effect of the presence of spacing molecule (sodium polyacrylate) and presence of silver ion complex agent was observed. Also, the influence of the type of reducing agent (sodium borohydride, maltose, hydrazine hydrate) was studied.

Generally, in the case of milder reducing agents (maltose and hydrazine), the yield of deposited silver nanoparticles on surface of aluminium oxide particles was higher. This fact is probably caused by slow reduction of silver ions by these agents.

The best choice of procedure for preparation of Ag@Al₂O₃ composites is utilization of hydrazine as reducing agent at pH value equal to 11.5 when the yield of deposited silver reached 76%.

7 Zdroje

- [1] VOJUCKIJ, Sergej S. *Kurs koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984.
- [2] DUTTA, A. K. *Wear* 261 (2006) 885 – 895.
- [3] YEOMANS, J. A. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1543 – 1550.
- [4] BARTOVSKÁ, Ludmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, ISBN 80-708-0579-X.
- [5] KVÍTEK, Libor. PANÁČEK, Aleš. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 8024416697.
- [6] ŠČUKIN, E. *Koloidní chemie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1990. ISBN 8020002596.
- [7] EVERETT, Douglas, Hugh, *Basic principles of colloid science*, London: Royal Society of Chemistry, 1992. ISBN 5-85186-443-0.
- [8] BARTOVSKÁ, Ludmila. *Chemická kinetika*. Ver[ze] 1.0. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [9] DUCHKOVÁ, Eliška. *Podmínky vzniku koloidů v průběhu interakce bentonitů s vodou*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita v Brně, Přf. Vedoucí práce: doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.
- [10] KVÍTEK, Libor. *Metody studia koloidních soustav*. Olomouc, 2006. Prozatímní učební text. Univerzita Palackého v Olomouci, Přf.
- [11] KARLÍKOVÁ, Martina. *Studium přípravy kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra*. Olomouc, 2011. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přf. Vedoucí práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
- [12] KABÁTKOVÁ, Šárka. *Tvorba studijního materiálu pro předmět fyzikální chemie se zaměřením na disperzní soustavy a optické metody*. Brno, 2011. Příloha diplomové práce. Masarykova Univerzita v Brně, Přf. Vedoucí práce: doc. Mgr. Hana Cídllová, Dr.
- [13] <http://vydavatelstvi.vscht.cz>, [online]. [cit. 27. 2. 2013]
- [14] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-279-1.

- [15] MÍŠEK, Bohumil. *Kompozity*. 1. vyd. Brno: Technický dozorčí spolek - Sekce materiálů a svařování, 2003. ISBN 80-903386-0-7.
- [16] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [17] KNOB, Antonín. *Plazmochemické zpracování vláknových výztuží pro polymerní kompozity*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce: prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [18] BAREŠ, R, A. *Kompozitní materiály*. Nakladatelství technické literatury: Praha 1988.
- [19] http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/kompozitni_materialy.pdf, [online]. [18. 2. 2013].
- [20] <http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>, [online]. [18. 2. 2013].
- [21] SAYAH, Elie. *Applied Catalysis A: General* 406 (2011) 94-101.
- [22] <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>, [online]. [18. 2. 2013].
- [23] TUAN, W. H. *Journal of the European Ceramic Society* 16 (1996) 583 – 586.
- [24] HORSKÁ, Pavlína. *Příprava polymerních kompozitů: skleněné vlákno/polyesterová pryskyřice*. Brno, 2009. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [25] PRUCEK, R. et al. *Biomaterials*, 32 (2011) 4704-4713.
- [26] PETITTO, C. *Springer, CatalLett* (2012) 142:433-438.
- [27] BALA, T. *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2011) 395–403.